

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050746 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 65/16

C08J 3/12 //

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EOS GMBH ELECTRO OPTICAL SYSTEMS [DE/DE]; Robert-Stirling-Ring 1, 82152 Krailling (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011032

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2003 (06.10.2003)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERSCH, Mandy [DE/DE]; Bergstrasse 24B, 82152 Krailling (DE). MÜLLER, Frank [DE/DE]; Luitpoltstrasse 26, 82152 Krailling (DE). MATTES, Thomas [DE/DE]; Blumenstrasse 73, 82110 Germering (DE). SCHOLTEN, Heinz [DE/DE]; Rehwinkel 3, 45721 Haltern (DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Buchenstrasse 24, 82152 Krailling (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

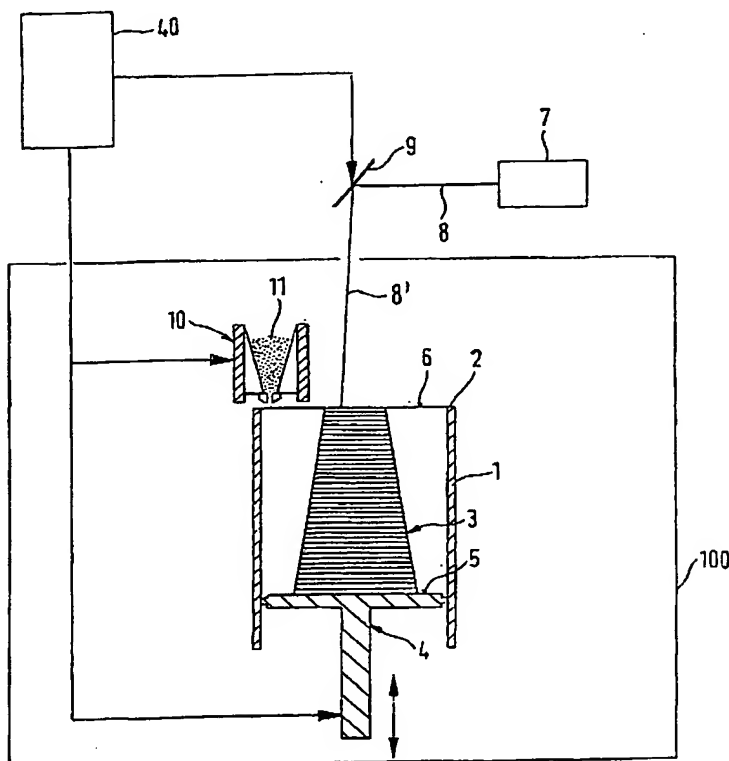
(30) Angaben zur Priorität:
102 56 097.8 2. Dezember 2002 (02.12.2002) DE

(74) Anwälte: HOFER, Dorothea usw.; Prüfer & Partner GbR, Harthäuser Strasse 25d, 81545 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ROUNDED-PARTICLE PLASTIC POWDER IN PARTICULAR FOR APPLICATION IN LASER SINTERING, METHOD FOR PRODUCTION OF SUCH A POWDER AND LASER SINTERING PROCESS USING SUCH A POWDER

(54) Bezeichnung: VERRUNDETES KUNSTSTOFFPULVER, INSBESONDERE ZUR VERWENDUNG BEIM LASERSINTERN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN PULVERS UND LASERSINTERVERFAHREN, DAS EIN SOLCHES PULVER VERWENDET



(57) Abstract: The invention relates to a laser sintering method for production of a three-dimensional object in which sequential layers of the object to be formed, made from setting powder material are set in positions corresponding to the object, whereby the material of construction used is a powder in which the grain size upper limit for the powder particles is less than 100µm, the $D_{0.5}$ value is less than 55µm, the BET surface area is smaller than 5 m²/g and the powder grains have an essentially spherical form.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Lasersinterverfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts, bei dem aufeinanderfolgende Schichten des zu bildenden Objekts aus verfestigbarem Pulvermaterial nacheinander an den dem Objekt entsprechenden Stellen verfestigt werden, wird als Baumaterial ein Pulver verwendet, bei dem die Kornobergrenze der Pulverteilchen kleiner als 100µm ist, der $D_{0.5}$ -Wert kleiner als 55µm ist, die BET-Oberfläche kleiner als 5 m²/g ist und die Pulverkörner eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen.



(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verrundetes Kunststoffpulver, insbesondere zur Verwendung beim Lasersintern, Verfahren zur Herstellung eines solchen Pulvers und Lasersinterverfahren, das ein solches Pulver verwendet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verrundetes Kunststoffpulver, insbesondere zur Verwendung beim Lasersintern, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Pulvers sowie ein Lasersinterverfahren für die Herstellung eines dreidimensionalen Objektes, das dieses Pulver verwendet

Kunststoffpulver entstehen

- direkt während der Polymerisation der entsprechenden Monomeren (beispielsweise bei der Suspensionspolymerisation)
- durch mechanische Zerkleinerung in einer für den jeweiligen Kunststoff und für den geforderten Zerkleinerungsgrad geeigneten Mühle
- durch Versprühen einer Lösung oder Schmelze des Kunststoffs mittels einer geeigneten Düse, durch die die Lösung/Schmelze mit hohem Druck hindurchgepreßt wird
- durch Auflösung des Kunststoffes in einem geeigneten Lösungsmittel und Ausfällen durch Reduzierung der Temperatur und/oder Erhöhung der Polymerkonzentration in der Lösung.

Als Anwendungen für solche Fällpulver aus Polyamid 11 und Polyamid 12 sind in der Literatur (Kunststoffhandbuch „Polyamide“, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1998, Kap. 4.14 (Seite 746 - 756) genannt:

- Die Beschichtung von Metallen nach dem Wirbelsinterverfahren;
- die Elektrostatische Pulverbeschichtung;
- die Zugabe zu Coil-Coating-Lacken.

Weiterhin ist bekannt die Verwendung von Polyamidpulvern in Kosmetika (beschrieben in der Firmenbroschüre über Orgasol der Firma Atofina, nachzulesen im Internet unter www.atofina.com unter dem Stichwort Orgasol Cosmetics).

Dem Fachmann ist einleuchtend, daß für die genannten Anwendungen dieser Pulver eine hohe Schüttdichte und gute Rieselfähigkeit wichtig ist. Zudem sollen sie eine niedrige BET - Oberfläche gemessen nach DIN ISO 9277 aufweisen. Diese Eigenschaften sind abhängig von der Kornform. Deshalb werden Kornformen bevorzugt, die frei von scharfen Kanten (sphärisch) und nicht porös sind. Diese Forderung gilt auch und besonders für das Lasersintern, bei dem die Vorteile des Pulvers gemäß der Erfindung ausführlich beschrieben werden.

Die Forderung wird nur von solchen Kunststoffpulvern erfüllt, die direkt bei der Polymerisation entstehen. Pulver, die nach dem Stand der Technik durch Mahlen oder Fällung entstehen, erfüllen die Forderung nicht.

Mahlpulver haben zudem den Nachteil einer breiten Kornverteilung. Das bedeutet, daß sie, weil die Anwendungen limitierte Kornbänder voraussetzen, einen nachgeschalteten Klassiervorgang, bei dem ein Teil des Pulvers als wertlose Nebenausbeute ausgeschleust wird, aufweisen müssen.

Fällungs-, Sprüh- oder aus der Schmelzdispergierung gewonnene Pulver weisen häufig die für die vorgesehene Anwendung

notwendigen Korngrößenverteilungen auf. So offenbart beispielsweise die EP 863 174 ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Pulvern für Beschichtungen, bei dem ein Homopolyamid oder ein Copolyamid aus alkoholischer Lösung umgefällt werden. Ein mit diesem Verfahren hergestelltes Polyamidpulver besitzt eine Kornobergrenze von $100\mu\text{m}$, einen $D_{0,9}$ -Wert unter $90\mu\text{m}$, einen $D_{0,1}$ -Wert unter $32\mu\text{m}$ und eine BET-Oberfläche von unter 10. Allerdings ist die Porosität, ausgedrückt als BET-Oberfläche, weiterhin hoch. Der Fällungsprozeß stößt dabei an seine Grenzen, da bei ihm nur ein bestimmter Spielraum zur Einstellung der BET bei gleichbleibendem bzw. sinkendem Mittelkorn vorhanden ist.

Beim Lasersintern von Kunststoffpulver, wie es beispielsweise aus der DE 44 10 046 bekannt ist, werden dreidimensionale Objekte schichtweise hergestellt, indem Schichten eines Pulvers aufgetragen und durch selektives Verfestigen an den dem Querschnitt der Objekte entsprechenden Stellen miteinander verbunden werden. An das Pulver werden entsprechend der Verfahrenscharakteristik spezielle Anforderungen gestellt.

Zur Gewährleistung einer hohen Detailgenauigkeit und Oberflächengüte der herzustellenden Objekte sind Kunststoffpulver notwendig, die eine Kornobergrenze von $100\mu\text{m}$ und einen 90%-Anteil unter $90\mu\text{m}$ ($D_{0,9}$ -Wert) besitzen. Desweiteren müssen die Pulver zur Sicherstellung eines stabilen Schichtauftrages über einen 10%-Anteil kleiner $32\mu\text{m}$ ($D_{0,1}$ -Wert) verfügen. Weiterhin sollten die Partikel eine sphärische Kornform besitzen. Diese Kornform ist auch zur Gewährleistung einer gleichmäßigen und glatten Oberfläche notwendig.

Bei Verwendung von Kunststoffpulvern zum Lasersintern ist eine geringe Porösität der Partikel, ausgedrückt als BET-Oberfläche, notwendig, da sich dadurch die Pulverbettichte erhöhen läßt und die Reaktionsneigung und Alterung des Pulvers stark herabgesetzt werden. Die letztgenannten Eigenschaften sind beim Lasersintern von großer Bedeutung, da beim Prozeß hohe Temperaturen auftreten und die Prozeßdauern sehr lang sein können, was in Abhängigkeit vom Kunststofftyp zu Auf- und Abbauvorgängen an dem Pulver führen und so eine Wiederverwendbarkeit des Pulvers erschweren kann. Letzteres zeigt sich in einem hohen Auffrischfaktor, welcher als der Prozentsatz an Neupulver bezeichnet wird, der bei Wiederverwendung von Pulver, zur Vermeidung einer Veränderung der Lasersinter- und Objekteigenschaften gegenüber einem Lasersintervorgang unter Verwendung ausschließlich neuen Pulvers, dem wiederverwendeten Pulver hinzugefügt werden muß.

Durch die große BET-Oberfläche wird die während des Sinterprozesses stattfindende Alterung des unbelichteten Pulvers begünstigt, wodurch ein hoher Auffrischfaktor nötig ist, um keine Abstriche bei der Oberflächengüte und Mechanik der gesinterten Objekte in Kauf nehmen zu müssen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein hinsichtlich Rieselfähigkeit und Porosität optimiertes Pulver bereitzustellen, das insbesondere für das Lasersintern geeignet ist, sowie ein Lasersinterverfahren, das dieses Pulver als Baumaterial verwendet.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Pulver nach Anspruch 1 und ein Verfahren nach Anspruch 8.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Figuren. Von den Figuren zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht des Aufbaus einer Vorrichtung zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts mittels des Lasersinterverfahrens,

Fig. 2a und 2b

REM-Aufnahmen 10000x eines PA12-Fällpulvers (a) vor der Behandlung und (b) nach der Behandlung und

Fig. 3 das Integral über die Kornverteilung für die gemäß den Beispielen 1 bis 4 behandelten Pulver in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, weist eine Vorrichtung zur Durchführung eines Lasersinterverfahrens einen Behälter 1 auf, der nur durch eine in Umfangsrichtung geschlossene Seitenwand gebildet wird. Durch den oberen Rand 2 der Seitenwand bzw. des Behälters 1 ist eine Arbeitsebene 6 definiert. In dem Behälter 1 ist ein Träger 4 zum Tragen eines zu bildenden Objekts 3 angeordnet. Das Objekt befindet sich auf der Oberseite des Trägers 4 und ist aus einer Mehrzahl sich parallel zu der Oberseite des Trägers 4 erstreckender Schichten aus einem mittels elektromagnetischer Strahlung verfestigbaren, pulverförmigen Aufbaumaterial gebildet. Der Träger 4 ist über eine Höheneinstellvorrichtung in vertikaler Richtung, d.h. parallel zu der Seitenwand des Behälters 1 verschiebbar. Damit kann die Posi-

tion des Trägers 4 relativ zur Arbeitsebene 6 eingestellt werden.

Oberhalb des Behälters 1 bzw. der Arbeitsebene 6 ist eine Aufbringvorrichtung 10 zum Aufbringen eines zu verfestigenden Pulvermaterials 11 auf die Trägeroberfläche 5 oder eine zuletzt verfestigte Schicht vorgesehen. Weiterhin ist oberhalb der Arbeitsebene 6 eine Bestrahlungseinrichtung in Form eines Lasers 7 angeordnet, die einen gerichteten Lichtstrahl 8 abgibt. Dieser wird über eine Ablenkeinrichtung 9, beispielsweise einen Drehspiegel, als abgelenkter Strahl 8' in Richtung der Arbeitsebene 6 abgelenkt.

Bei der Herstellung des dreidimensionalen Objektes 3 wird das Pulvermaterial 11 schichtweise auf den Träger 4 bzw. eine zuvor verfestigte Schicht aufgetragen und mit dem Laserstrahl 8' an den dem Objekt entsprechenden Stellen einer jeden Pulverschicht verfestigt. Der Träger 4 wird dabei schichtweise abgesenkt.

Es wurden unterschiedliche Verfahren zur Nachbehandlung von Kunststoffpulvern untersucht, um deren Eigenschaften im Hinblick auf das Lasersintern zu verbessern. Ziel war es dabei, durch Einbringen von mechanischer oder mechanisch-thermischer Energie eine Oberflächenglättung, gekennzeichnet durch eine niedrigere BET-Oberfläche, zu erreichen.

Als Ausgangsmaterial wird ein nach dem Stand der Technik der EP 863 174 hergestelltes PA12-Fällpulver verwendet, welches einen 10%-Anteil kleiner $38\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{0,1} < 38\text{ }\mu\text{m}$), einen 50%-Anteil kleiner $57\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{0,5} < 57\text{ }\mu\text{m}$) und einen 90%-Anteil kleiner $77\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{0,9} < 77\text{ }\mu\text{m}$) sowie eine BET-Oberfläche von $6\text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Die nachfolgenden Beispiele für eine Pulverbehandlung liefern alle ein erfindungsgemäßes Polymerpulver zur Herstellung eines dreidimensionalen Objektes.

Beispiel 1:

Das Ausgangspulver wurde in einer handelsüblichen Pulverbehandlungsmaschine NHS-1 der Firma Nara in Anlehnung an ein im Patent EP 555 947 beschriebenes Verfahren nachbehandelt. Die Behandlung dauerte eine Minute, die Umdrehungszahl betrug 8000 U/min.

Beispiel 2:

Das Ausgangspulver wurde wie in Beispiel 1 behandelt, jedoch dauerte die Behandlung statt einer Minute drei Minuten.

Beispiel 3:

Das Ausgangspulver wurde in einem handelsüblichen Mischer durch scherendes Mischen nachbehandelt. Dabei wurde die Rührerdrehzahl so eingestellt, daß sich das Pulver innerhalb von zehn Minuten auf 140 °C erhitzte. Dann wurde die Drehzahl soweit gesenkt, daß die Temperatur über einen weiteren Zeitraum von fünf Minuten konstant bei 140°C gehalten wurde.

Beispiel 4:

Das Ausgangspulver wurde wie in Beispiel 3 behandelt, jedoch dauerte die Haltephase zehn Minuten.

Die in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten Drehzahlen, Behandlungsdauern und Temperaturen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Fig. 2a zeigt eine REM-Aufnahme des PA12-Ausgangsfällpulvers. Fig. 2b zeigt eine REM-Aufnahme des PA12-Fällpulvers nach der Anwendung der Nachbehandlung gemäß Beispiel 1. Der Vergrößerungsfaktor beträgt in beiden Fällen 10000. Ein Vergleich der beiden Figuren zeigt deutlich die Abnahme der Zerklüftung der Oberfläche der Partikel infolge der Nachbehandlung. Diese Beobachtung spiegelt sich ebenfalls in dem Meßwert für die BET-Oberfläche wieder. Dieser lag für das gemäß Beispiel 1 nachbehandelte Pulver bei $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Tabelle 1 zeigt die BET-Oberflächen und Korngrößenverteilungen, die für die gemäß den Beispielen 1 bis 4 nachbehandelten Pulver ermittelt wurden. Dabei wurden die Korngrößenverteilungen der Pulver jeweils durch Lichtstreuung im Laserstrahl und die BET-Oberflächen durch Adsorption von Stickstoff ermittelt. $D_{0,1}$ gibt den Durchmesser in μm an, bei dem bei der integralen Kornverteilung nach Laserbeugung 10% des Pulvervolumens unter diesem Durchmesser liegen, $D_{0,5}$ gibt den Durchmesser in μm an, bei dem bei der integralen Kornverteilung nach Laserbeugung 50% des Pulvervolumens unter diesem Durchmesser liegen und $D_{0,9}$ gibt den Durchmesser in μm an, bei dem bei der integralen Kornverteilung nach Laserbeugung 90% des Pulvervolumens unter diesem Durchmesser liegen.

Die integrale Kornverteilung ist dabei für die nach Beispiel 1 bis 4 behandelten Pulver in Figur 3 dargestellt. Bei dem Diagramm von Figur 3 ist dabei auf der Abszisse die Partikelgröße x in μm aufgetragen, während auf der Ordinate die Volumensumme über alle Partikel, deren Partikelgröße kleiner als x ist, als prozentualer Wert aufgetragen ist.

Man erkennt, daß durch die Wahl der Nachbehandlungsbedingungen die BET-Oberfläche bis zu einem Faktor 7,5 reduziert wurde, ohne dass die Korngrößenverteilung durch die Nachbehandlung wesentlich verändert wurde.

Die Verringerung der BET-Oberfläche führte zu einem deutlich niedrigeren Auffrischfaktor der behandelten Pulver verglichen zu dem unbehandelten Pulver. Bei einem Einsatz des nach Beispiel 1 behandelten Pulvers (1,67-fache Verringerung der BET-Oberfläche) und des nach Beispiel 3 behandelten Pulvers (3,16-fache Verringerung der BET-Oberfläche) ergab sich bei der Wiederverwendung des Pulvers ein Wert von 30% bzw. 20% für den Auffrischfaktor gegenüber einem Wert von 50 % bei der Verwendung eines unbehandelten Pulvers.

Die Effekte der Kornverrundung und Oberflächenglättung, sind nicht auf das beschriebene PA12-Fällpulver beschränkt, sondern treten auch bei nach anderen Verfahren hergestellten PA12-Pulvern als auch bei anderen Kunststoffpulvern auf. Insbesondere wenn das Ausgangsmaterial als Mahlpulver vorliegt, ist die Oberflächenglättung mit einer Kornverrundung verbunden.

Die oben erzielten niedrigen Werte für die BET-Oberfläche in Kombination mit den erhaltenen Kornverteilungen lassen sich nicht nur für die oben explizit angegebenen Behandlungsdauern und Temperaturen erzielen.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die Behandlungsdauer 1 Minute übersteigt. Desweiteren lassen sich die gewünschten Pulvereigenschaften sowohl bei Durchführung der Behandlung bei Raumtemperatur ($> 15^{\circ}\text{C}$) als

auch bei einer erhöhten Temperatur erzielen, solange diese Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Pulvers liegt.

Bei dem Verfahren nach Beispiel 3 lassen sich besonders vorteilhafte Ergebnisse auch dann erzielen, wenn die Temperatur um ± 20 Grad von 140°C abweicht und die Behandlungsdauer oberhalb von 5 Minuten liegt.

Die oben beschriebenen Pulverbehandlungsverfahren können ebenfalls mit dem Ziel einer besseren Durchmischung mehrkomponentiger Pulver angewandt werden. Durch die obige Behandlung können Agglomerate eines Pulverbestandteils besser dispergiert werden. Weiterhin eignen sich die Verfahren zur Herstellung von beschichteten Pulvern, wobei Partikel eines Beschichtungsmaterials (Additiv oder Polymerpulver) lediglich auf die Oberfläche des Grundmaterials aufgeschmolzen werden.

Dies eröffnet die Einführung neuer Materialien auf dem Gebiet des Lasersinterns, der Bereich der verwendbaren Pulvermaterialien kann dabei stark ausgeweitet werden. Die erleichterte Herstellung von zusammengesetzten Pulvern führt dazu, daß über entsprechend zusammengesetzte Pulver sich auf einfache Weise die Eigenschaften der hergestellten dreidimensionalen Objekte beeinflussen lassen. So können beispielsweise die Steifigkeit, die Farbe, bzw. die elektrischen Eigenschaften der Objekte oder der Flammenschutz beeinflußt werden.

Obwohl die in dieser Anmeldung beschriebenen Pulverbehandlungsverfahren im Zusammenhang mit dem Lasersintern beschrieben wurden, sind die durch diese Verfahren erzielten vorteilhaften Pulvereigenschaften auch bei anderen industriellen Prozessen, beispielsweise bei Pulverbeschichtungsvorgängen oder der Herstellung von

Kosmetika, Sinterpulvern, Additiven für Coil-Coating-Lacken
von Nutzen.

Pulvernach- behandlung	Drehzahl [U/min]	Zeit [min]	Temperatur [°C]
nach Beispiel 1	8000	1	
nach Beispiel 2	8000	3	
nach Beispiel 3	1300	5	140
nach Beispiel 4	1300	10	140

Tabelle I

	BET- Oberfläche [m ² /g]	Korngrößenverteilung D _{0,1} / D _{0,5} / D _{0,9} [µm]
Ausgangsmaterial	6,0	38/57/77
gemäß Beispiel 1 behandeltes Pulver	3,6	35/54/76
gemäß Beispiel 2 behandeltes Pulver	0,8	32/52/75
gemäß Beispiel 3 behandeltes Pulver	1,9	30/49/75
gemäß Beispiel 4 behandeltes Pulver	1,7	30/49/75

Tabelle II

PATENTANSPRÜCHE

1. Polymerpulver, hergestellt durch einen Mahl- oder Fällprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß es eine kompakte, nicht zerklüftete Oberfläche aufweist.
2. Polymerpulver zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts mittels Lasersinterns, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche kleiner als $6 \text{ m}^2/\text{g}$ ist und gleichzeitig die Kornobergrenze kleiner $100\mu\text{m}$, der $D_{0,9}$ -Wert kleiner $90\mu\text{m}$ und der $D_{0,5}$ -Wert kleiner $60\mu\text{m}$ sind und die Partikel eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen.
3. Polymerpulver nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts mittels Lasersinterns, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche kleiner als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ist und gleichzeitig die Kornobergrenze kleiner $100\mu\text{m}$, der $D_{0,9}$ -Wert kleiner $80\mu\text{m}$ und der $D_{0,5}$ -Wert kleiner $55\mu\text{m}$ sind und die Partikel eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen.
4. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine BET-Oberfläche aufweist, deren Wert kleiner oder gleich $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ist.
5. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine BET-Oberfläche aufweist, deren Wert kleiner oder gleich $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ist.
6. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver eine BET-Oberfläche aufweist, deren Wert kleiner oder gleich $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ist.

7. Pulver zur Herstellung eines dreidimensionalen Objektes mittels Lasersinterns nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Auffrischfaktor beim Lasersintern kleiner als 50 Prozent ist.

8. Pulver nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Auffrischfaktor kleiner als 30 Prozent ist.

9. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein Polyamidpulver ist.

10. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Polyamid 11 oder Polyamid 12 besteht.

11. Pulver nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver ein PA12-Fällpulver ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines Pulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem als Ausgangsmaterial ein mittels Fällung oder Mahlen gewonnenes Kunststoffpulver verwendet wird, das in einem geeigneten Aggregat mechanisch oder mechanisch-thermisch für mindestens 1 Minute gemischt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Ausgangsmaterial mindestens eine weitere Pulverkomponente aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem eine weitere Pulverkomponente ein Polymerpulver oder ein Additiv ist.

15. Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts mittels Lasersinterns, bei dem aufeinanderfolgende Schichten des zu bildenden Objekts aus verfestigbarem Pulvermaterial nacheinander an den dem Objekt entsprechenden Stellen verfe-

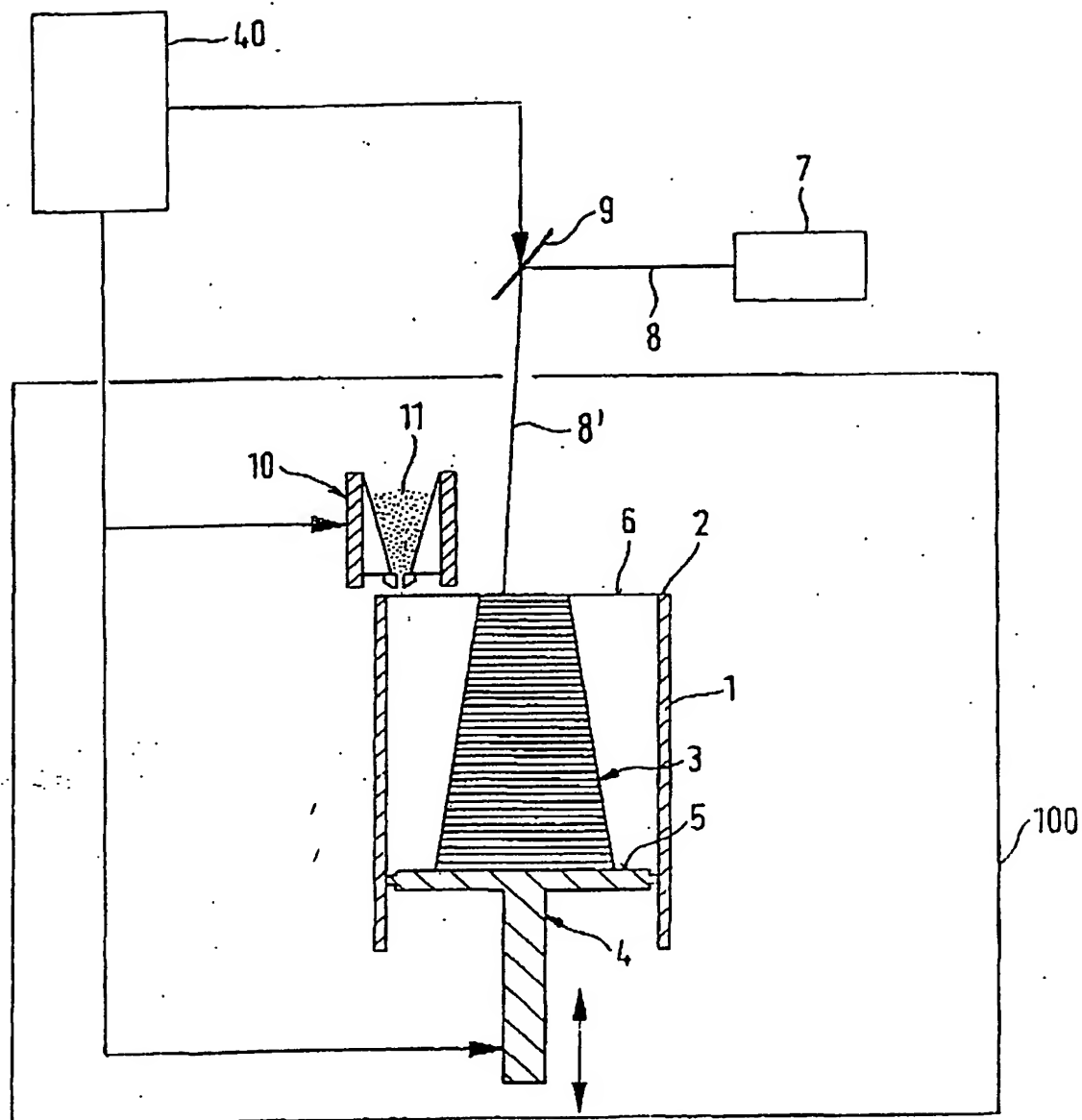
15

stigt werden und ein Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Pulvermaterial verwendet wird.

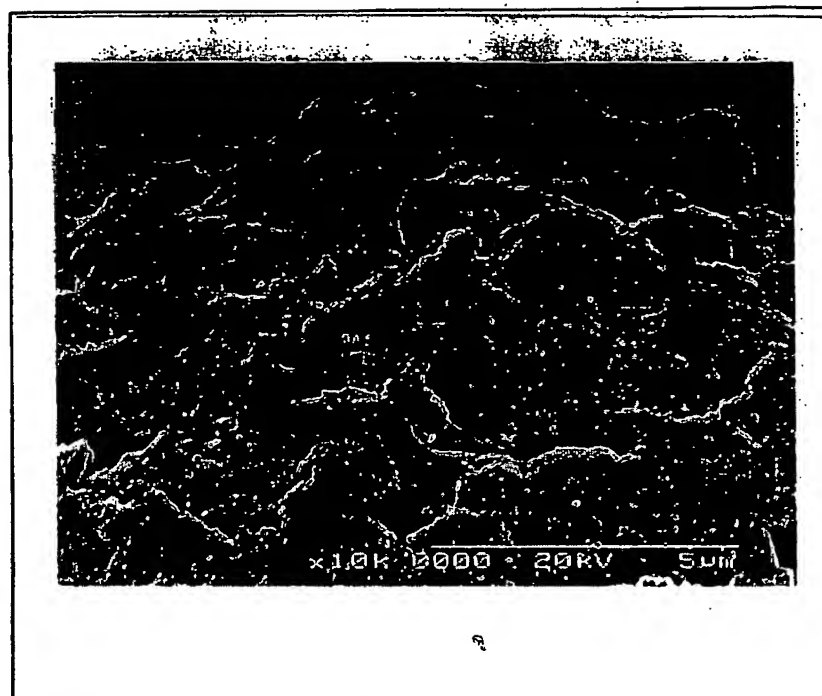
16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem das Pulver-Ausgangsmaterial mindestens eine weitere Pulverkomponente aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem eine weitere Pulverkomponente ein Polymerpulver oder ein Additiv ist.

FIG.1



Rohmaterial
PA 12

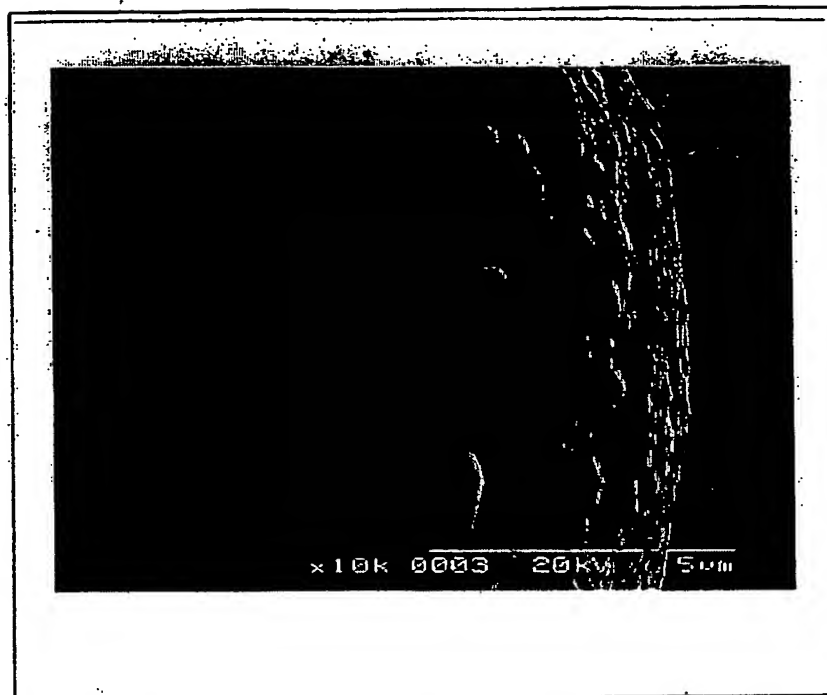


x 10000

Fig. 2a

BEST AVAILABLE COPY

Test-1

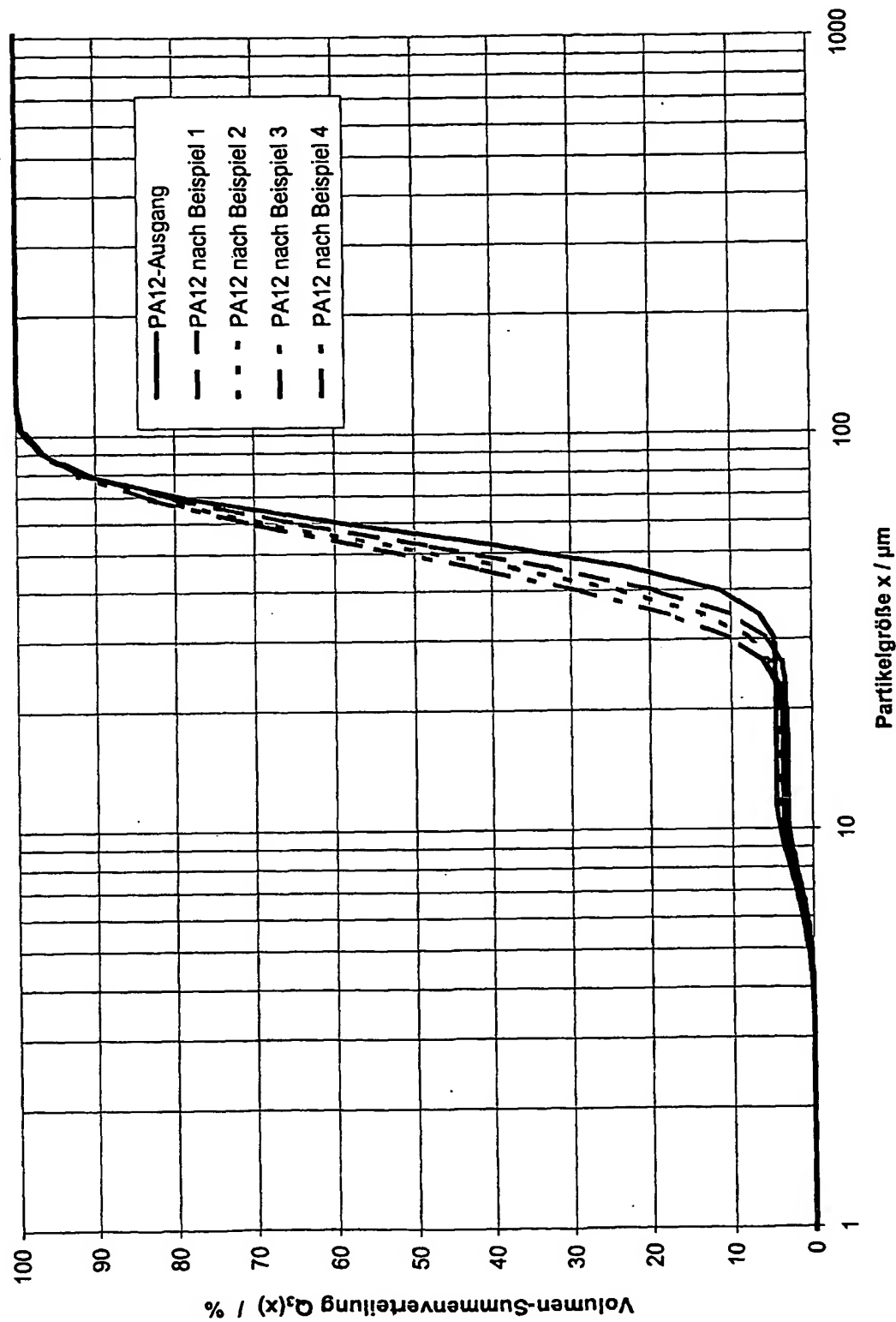


x 10000

Fig. 2b

BEST AVAILABLE COPY

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J3/12
//B29C65/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 01 543 A (BASF AG) 14 July 1994 (1994-07-14) example 1 claims	1
A	EP 0 555 947 A (NARA MACHINERY CO LTD) 18 August 1993 (1993-08-18) cited in the application page 3, line 54 - page 4, line 3 claims	12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2004

Date of mailing of the international search report

06/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/11032

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4301543	A	14-07-1994	DE 4301543 A1	14-07-1994
			AT 168393 T	15-08-1998
			AU 5859394 A	15-08-1994
			BR 9405783 A	19-12-1995
			CA 2152279 A1	21-07-1994
			CN 1116428 A	07-02-1996
			DE 59406455 D1	20-08-1998
			DK 678109 T3	02-11-1998
			WO 9415999 A1	21-07-1994
			EP 0678109 A1	25-10-1995
			ES 2118378 T3	16-09-1998
			GR 3027603 T3	30-11-1998
			JP 3369181 B2	20-01-2003
			JP 8505180 T	04-06-1996
			US 5910558 A	08-06-1999
EP 0555947	A	18-08-1993	JP 5220375 A	31-08-1993
			DE 69301103 D1	08-02-1996
			DE 69301103 T2	15-05-1996
			EP 0555947 A1	18-08-1993
			US 5516550 A	14-05-1996
			US 5656087 A	12-08-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J3/12
//B29C65/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 01 543 A (BASF AG) 14. Juli 1994 (1994-07-14) Beispiel 1 Ansprüche	1
A	EP 0 555 947 A (NARA MACHINERY CO LTD) 18. August 1993 (1993-08-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 54 - Seite 4, Zeile 3 Ansprüche	12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Kennzeichen

PCT/EP 03/11032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4301543	A	14-07-1994	DE	4301543 A1	14-07-1994
			AT	168393 T	15-08-1998
			AU	5859394 A	15-08-1994
			BR	9405783 A	19-12-1995
			CA	2152279 A1	21-07-1994
			CN	1116428 A	07-02-1996
			DE	59406455 D1	20-08-1998
			DK	678109 T3	02-11-1998
			WO	9415999 A1	21-07-1994
			EP	0678109 A1	25-10-1995
			ES	2118378 T3	16-09-1998
			GR	3027603 T3	30-11-1998
			JP	3369181 B2	20-01-2003
			JP	8505180 T	04-06-1996
			US	5910558 A	08-06-1999
EP 0555947	A	18-08-1993	JP	5220375 A	31-08-1993
			DE	69301103 D1	08-02-1996
			DE	69301103 T2	15-05-1996
			EP	0555947 A1	18-08-1993
			US	5516550 A	14-05-1996
			US	5656087 A	12-08-1997

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

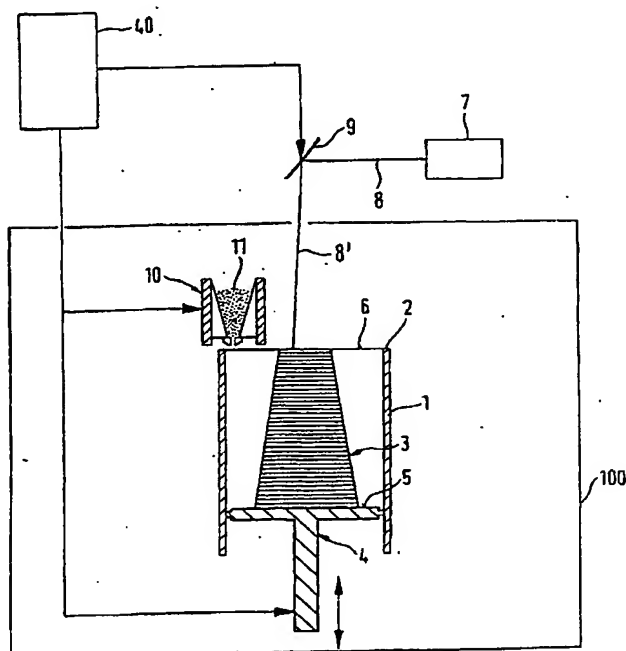
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050746 A1

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
B29C 65/16</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen:
PCT/EP2003/011032</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2003 (06.10.2003)</p> <p>(25) Einreichungssprache:
Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache:
Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität:
102 56 097.8 2. Dezember 2002 (02.12.2002) DE</p> | <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EOS GMBH ELECTRO OPTICAL SYSTEMS [DE/DE]; Robert-Stirling-Ring 1, 82152 Krailling (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERSCH, Mandy [DE/DE]; Bergstrasse 24B, 82152 Krailling (DE). MÜLLER, Frank [DE/DE]; Luitpoltstrasse 26, 82152 Krailling (DE). MATTES, Thomas [DE/DE]; Blumenstrasse 73, 82110 Germering (DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Buchenstrasse 24, 82152 Krailling (DE).</p> <p>(74) Anwälte: HOFER, Dorothea usw.; Prüfer & Partner GbR, Harthäuser Strasse 25d, 81545 München (DE).</p> |
|--|--|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ROUNDED-PARTICLE PLASTIC POWDER IN PARTICULAR FOR APPLICATION IN LASER SINTERING, METHOD FOR PRODUCTION OF SUCH A POWDER AND LASER SINTERING PROCESS USING SUCH A POWDER

(54) Bezeichnung: VERRUNDETES KUNSTSTOFFPULVER, INSBESONDERE ZUR VERWENDUNG BEIM LASERSINTERN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SOLCHEN PULVERS UND LASERSINTERVERFAHREN, DAS EIN SOLCHES PULVER VERWENDET



(57) Abstract: The invention relates to a laser sintering method for production of a three-dimensional object in which sequential layers of the object to be formed, made from setting powder material are set in positions corresponding to the object, whereby the material of construction used is a powder in which the grain size upper limit for the powder particles is less than 100µm, the D_{0.5} value is less than 55µm, the BET surface area is smaller than 5 m²/g and the powder grains have an essentially spherical form.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Lasersinterverfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Objekts, bei dem aufeinanderfolgende Schichten des zu bildenden Objekts aus verfestigbarem Pulvermaterial nacheinander an den dem Objekt entsprechenden Stellen verfestigt werden, wird als Baumaterial ein Pulver verwendet, bei dem die Kornobergrenze der Pulverteilchen kleiner als 100µm ist, der D_{0.5}-Wert kleiner als 55µm ist, die BET-Oberfläche kleiner als 5 m²/g ist und die Pulverkörner eine im wesentlichen sphärische Form aufweisen.